

процессов определяются природой галогена и заместителя в гетероциклическом анионе.

Показано, что электроноакцепторный заместитель (Cl) при атоме  $C^3$  тиоленилнитронатного аниона способствует изомеризации  $\Delta 3$ -изомеров 2-галоген-4-нитротиолен-1,1-диоксидов в  $\Delta 2$ -форму, а аминоксодержащие электронодонорные группы стимулируют образование дигалогеннитротиолен-1,1-диоксидов.

Строение впервые синтезированных галогеннитротиолен-1,1-диоксидов охарактеризовано методами ИК и ЯМР  $^1H$  спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что молекулы 2- и 4-бром-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксидов, а также 2-бром-4-нитро-3-хлор-2-тиолен-1,1-диоксида имеют конформации конвертов с выходом из плоскости  $C^5$ -атома гетероцикла; определены геометрические параметры данных соединений и специфика упаковки в кристалле 4-бром-3-метил-4-нитро-2-тиолен-1,1-диоксида.

Изучено поведение различных типов галогеннитротиолендиоксидов в растворителях. Показано, что присутствие трех электроноакцепторных заместителей обуславливает повышенную лабильность моногалогеннитротиолен-1,1-диоксидов; специфика превращений — восстановление, таутомерные перегруппировки или диспропорционирование — определяется природой галогена, характером заместителя и структурной изомерией гетероцикла.

Впервые установлено, что монобромнитротиолен-1,1-диоксиды способны в мягких условиях под воздействием полярных растворителей претерпевать галогено- и прототропные перегруппировки, приводящие к продуктам изомеризации и диспропорционирования.

*V. V. Abzianidze, I. E. Efremova, V. M. Berestovitskaya*

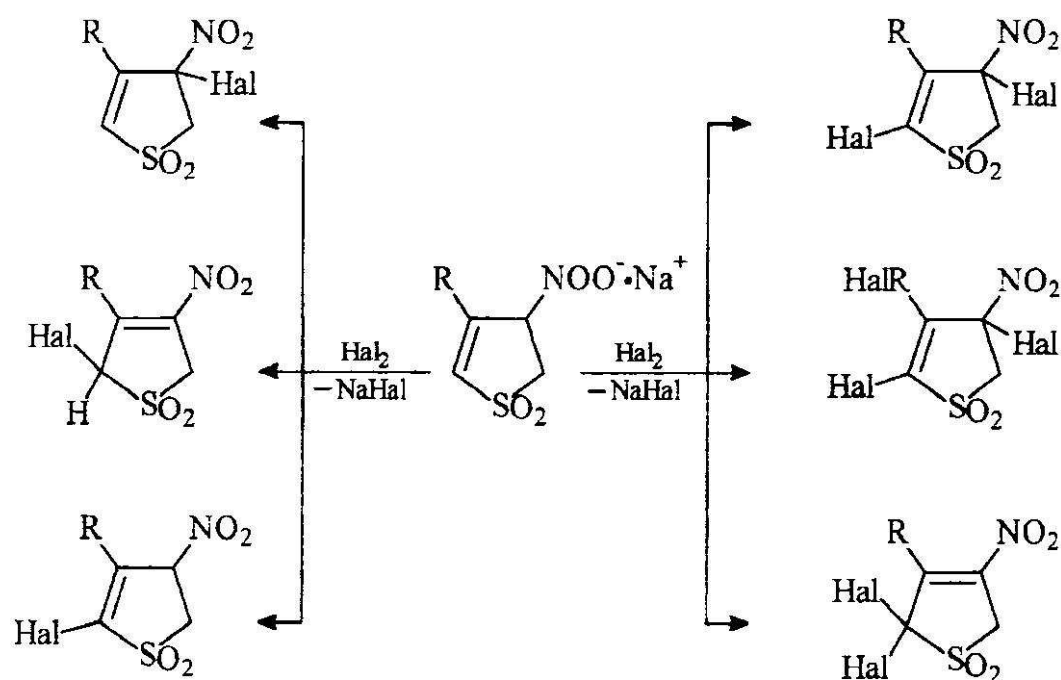
*Russia*

*J. E. Elbert*

*USA*

## **HALONITROTHIOLEN-1,1-DIOXIDES: SYNTHESIS, STRUCTURE, HALO- AND PROTOTROPIC REARRANGEMENTS**

The method for mono- and dichloro-(bromo-, iodo)nitrothiolen-1,1-dioxides preparation based on 1,1-dioxo-2-thiolenyl-4-nitronates halogenation has been worked out. The general peculiarities of reactions studied determined by halogen nature and by substrate structure have been revealed.



R = CH<sub>3</sub>, Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH, *p*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH, morpholino-

Hal = Cl, Br, I

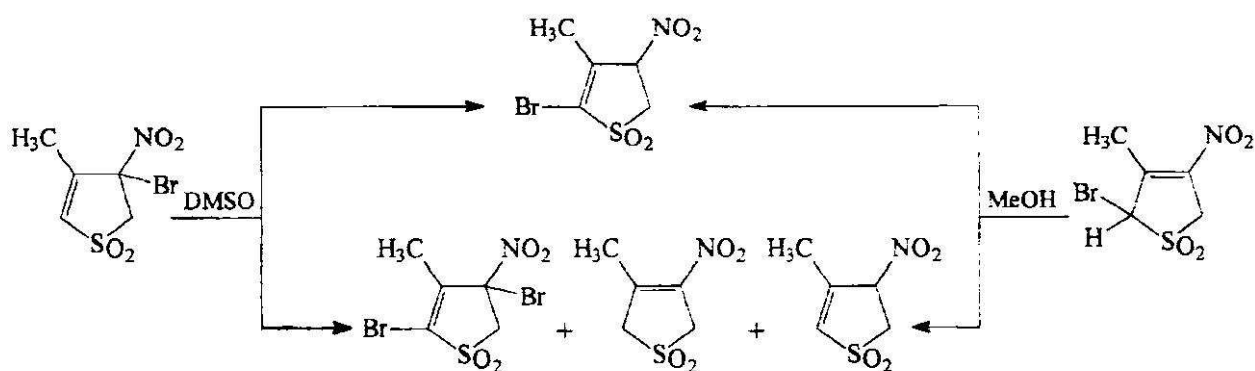
It has been revealed that electrophilic halogenation at C<sup>2</sup> and C<sup>4</sup>-atoms of thienylnitronate anion can be accompanied by following transformations — prototropic isomerization and additional halogenation of monohalonitrothiolen-dioxides; the effectiveness and the depth of the processes are conditioned by halogen and substituent nature in heterocyclic anion.

It has been shown that electron acceptor substituent (Cl) at atom C<sup>3</sup> of thienylnitronate anion promotes isomerization of Δ<sup>3</sup>-isomers of 2-halo-4-nitrothiolen-1,1-dioxides into Δ<sup>2</sup>-form, and that amino containing electron donor groups stimulate dihalonitrothiolen-1,1-dioxides formation.

The structure of the synthesized halonitrothiolen-1,1-dioxides has been characterized by IR and NMR <sup>1</sup>H spectroscopy methods. It has been found out by means of X-Ray analysis method that molecules of 2- and 4-bromo-3-methyl-4-nitro-2-thiolen-1,1-dioxides and of 2-bromo-3-chloro-4-nitro-2-thiolen-1,1-dioxide as well have «envelope» conformations with atom C<sup>5</sup> being out of the plane; geometrical parameters and packing specificity in crystal of 4-bromo-3-methyl-4-nitro-2-thiolen-1,1-dioxide have been defined.

Behavior of different types of halonitrothiolen-1,1-dioxides in solvents has been studied. It has been shown that the presence of three electron acceptor substituents conditions high lability of monohalonitrothiolen-1,1-dioxides; transformations specificity — reduction, tautomeric rearrangements or disproportionation — depends on halogen and substituent nature and on heterocycle structure.

It has been established for the first time that monobromonitrothiolen-1,1-dioxides are able under mild conditions under influence of polar solvents to undergo halotropic and prototropic rearrangements leading to isomerization and disproportionation products.



The general rules of halo- and prototropic rearrangements of monobromonitrothiolen-1,1-dioxides have been revealed. In particular, it has been shown that effectiveness of these processes increase with change of methyl group to chlorine at C<sup>3</sup>-atom of heterocycle.

By NMR <sup>1</sup>H method dynamic of 4-bromo-3-methyl-4-nitro-2-thiolen-1,1-dioxide transformations in solutions DMSO-d<sub>6</sub> / acetonitrile-d<sub>3</sub> (0.5/0.5; 0.75/0.25) has been studied. The hypothetic schemes of halo- and prototropic rearrangements of 4-bromo-3-methyl-4-nitro-2-thiolen-1,1-dioxide and of 2-bromo-3-methyl-4-nitro-3-thiolen-1,1-dioxide have been proposed.

*З. В. Зинченко  
Россия*

### СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРЕПОДАВАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МЕНЕДЖМЕНТА В ПЕДАГОГИЧЕСКОМ ВУЗЕ

Состояние окружающей среды сегодня оценивается почти всеми учеными мира как критическое. В решении экологической проблемы в качестве одной из ведущих стратегий признают экологическое образование. Это отражено, в частности, в отечественных программах по модернизации содержания образования.

Актуальность именно такой постановки вопроса связана с тем, что предотвращение экологического коллапса должно состоять в изменении приоритетов развития общества. Человек из «потребителя» должен превра-